

009695793      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-389346/ 199349

**Silver halide photographic material - comprises hydrophilic colloid layers with uppermost layer contg. fluoro-substd. cationic and anionic surfactants and carboxyl-activating hardener**

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS )

Number of Countries: 001    Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5289224	A	19931105	JP 9290987	A	19920410	199349 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9290987 A 19920410

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5289224	A	47	G03C-001/30	

Abstract (Basic): JP 5289224 A

The material comprises at least one hydrophilic colloid layer on one side of a support. The material comprises a fluoro-substd. anionic surfactant and a fluoro-substd. cationic surfactant in the uppermost layer of the photographic layers, and is hardened using a hardener, which activates the carboxyl gp.

USE/ADVANTAGE - Used in color negative material, and provides material with good hardening characteristics and adhesion, and without the loss of the antistatic characteristics.

In an example, the anionic, cationic and hardener are of formulae (I), (II) and (III) respectively.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-289224

(43) 公開日 平成5年(1993)11月5日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/30			
	1/38			
	1/76	5 0 1		
	1/85			

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願平4-90987	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号
(22) 出願日	平成4年(1992)4月10日	(72) 発明者	宇田 孝史 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	太田 秀夫 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	河崎 順一 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【目的】 帯電防止能を損なわず、かつ硬膜特性及び耐接着性を低下させることのないハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【構成】 支持体の一方の側に、少なくとも一層の親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、写真構成層の最上層に含フッ素アニオン界面活性剤と含フッ素カチオン界面活性剤を含有し、かつ該写真構成層は少なくとも一つの、カルボキシル基を活性化することにより作用する硬膜剤で硬化されているハロゲン化銀写真感光材料。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の一方の側に、少なくとも一層の親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、写真構成層の最上層に含フッ素アニオン界面活性剤と含フッ素カチオン界面活性剤を含有し、かつ該写真構成層は少なくとも一つの、カルボキシル基を活性化することにより作用する硬膜剤で硬化されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、帯電防止能を損なわず、かつ硬膜特性及び耐接着性に優れたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

## 【0002】

【発明の背景】 写真感光材料は、フィルム又は紙からなる支持体にハロゲン化銀粒子を含有する乳剤を塗布し、乾燥、裁断、内装等の工程を経て製造されるが、製造中に各種搬送ローラーと写真感光材料との接触摩擦または剥離等により静電荷が蓄積される。

【0003】 静電荷は製造工程だけで発生するわけではなく、写真感光材料使用時の巻取り、巻戻しさらに現像処理等の段階でも蓄積し、これが放電する際に写真感光層が感光し、写真感光材料を現像した際に点状スポット又は樹枝状や羽毛状の線斑（これらはスタチックマークと呼ばれる）を生じ、写真フィルムの商品価値を著しく損ねてしまう。

【0004】 このようなスタチックマークは最近のような高速塗布又は高速処理等のような過酷な条件により一層発生しやすくなっている。

【0005】 そこで、これらの静電気による障害を防止するために写真感光材料の中に帯電防止剤を添加することが知られている。ただし写真性能に影響を与えないものを帯電防止剤として選択しなければならず、多くの制約を受ける。

【0006】 静電気を防止するためには、高温条件での製造並びに取扱いをすれば帯電防止剤を添加しなくてもスタチックマークの発生を防ぐことができるが、これもまた多くの制約を受けるばかりか、膜面同士のくっつきという問題も発生してしまう。

【0007】 従来より、写真感光材料の帯電防止剤としては、湿潤剤、ポリマー、コロイダルシリカ、界面活性剤、水溶性無機塩等が使用されている。しかしながらこ

2

等の硬膜剤が用いられるが、帯電防止剤として有効な含フッ素界面活性剤と併用するとハロゲン化銀写真感光材料の耐接着性、硬膜性が低下することがわかった。

【0010】 このため含フッ素界面活性剤による帯電防止効果を損なうことなく、しかも耐接着性、硬膜性が劣化することのないハロゲン化銀写真感光材料が望まれていた。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的は、速効反応型硬膜剤であるカルボキシル基活性型硬膜剤を使用し、かつ含フッ素アニオン界面活性剤と含フッ素カチオン界面活性剤との併用素材を使用することにより、帯電防止能を損なわず、また硬膜特性及び耐接着性を低下させることのないハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意研究の結果、上記目的は以下により達成されることをみだした。

【0013】 支持体の一方の側に、少なくとも一層の親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、写真構成層の最上層に含フッ素アニオン界面活性剤と含フッ素カチオン界面活性剤を含有し、かつ該写真構成層は少なくとも一つの、カルボキシル基を活性化することにより作用する硬膜剤で硬化されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

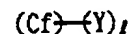
【0014】 以下、本発明について具体的に説明する。

【0015】 本発明において好ましく用いられる含フッ素アニオン活性剤としては次の一般式〔FA〕で示されるものが挙げられる。

## 【0016】

## 〔化1〕

## 一般式〔FA〕



【0017】 式中、Cfは少なくとも3個のフッ素原子と少なくとも2個の炭素原子を含むn価の基で表し、Yは-COOM-、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>M又は-P(=O)(OM)<sub>2</sub>を表し、ここでMは水素原子、又はアルカリ金属原子、もしくはアンモニウム基を表し、lは1又は2である。

【0018】 さらに好ましく用いられる含フッ素アニオ

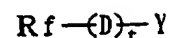
【0008】 一方、感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層は、バインダー（又は保護コロイド）分子を架橋させ膜強度を高める硬膜剤を一種又は二種以上用いることにより硬膜することができる。

【0009】 硬膜剤としては、ビニルスルホン系、トリアジン系、アジリジン系、エポキシ系、アクリロイル系

## 【0019】

## 〔化2〕

## 一般式〔FA'〕



3

4

【0020】式中Rは炭素原子数3~30のフッ素置換アルキル基又はアリール基を表し、Dは-O、-COO-、-CON(R<sub>1</sub>)-又は-SO<sub>2</sub>N(R<sub>1</sub>)-なる結合を少なくとも一つ含む炭素原子数1~12の2価の基を表し、ここでR<sub>1</sub>は炭素原子数1~5のアルキル基を表し、tは1又は2であり、そしてYは-COOM-、-SO<sub>2</sub>M、-OSO<sub>2</sub>M又は-P(=O)(OM)\*

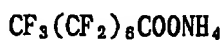
\*を表しここでMは水素原子又はアルカリ金属原子もしくはアンモニウム基を表す。

【0021】次に化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

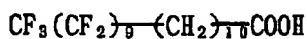
【0022】

【化3】

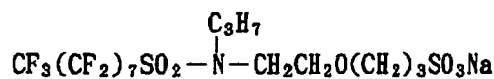
FA-1



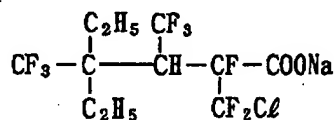
FA-2



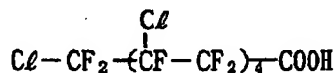
FA-3



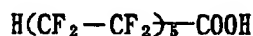
FA-4



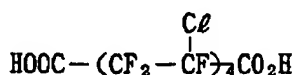
FA-5



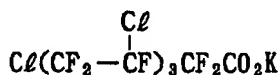
FA-6



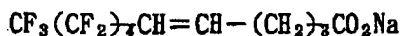
FA-7



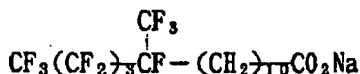
FA-8



FA-9



FA-10

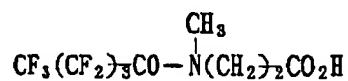


【0023】

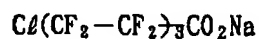
【化4】

(4)

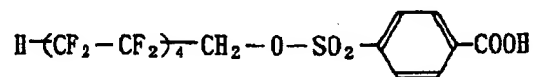
特開平5-289224

5  
F A - 11

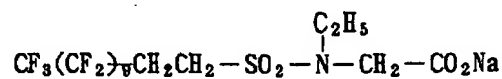
F A - 12



F A - 13



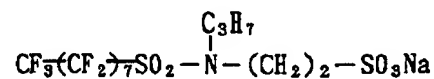
F A - 14



F A - 15



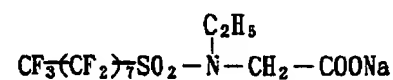
F A - 16



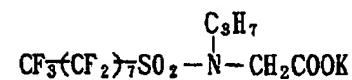
F A - 17



F A - 18

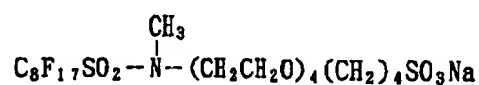


F A - 19

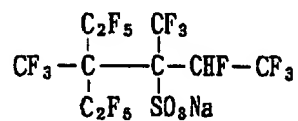


【0024】

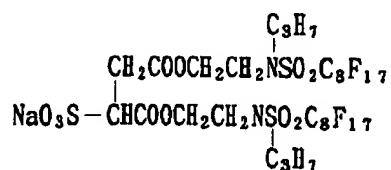
【化5】

7  
F A - 20

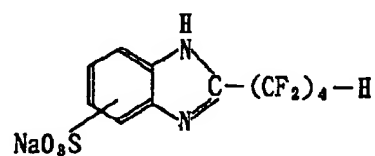
F A - 21



F A - 22

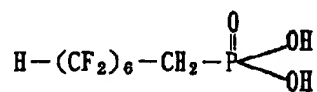


F A - 23

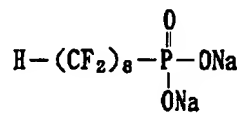


(-SO<sub>3</sub>Naは4-位又は5-位あるいは  
それぞれの混合物)

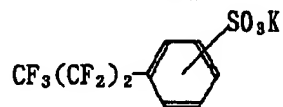
F A - 24



F A - 25



F A - 26

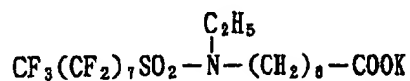


(-SO<sub>3</sub>Kはo-, m- 又はp-位、あるいは  
それらの混合物)

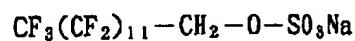
【化6】

【0025】

9  
F A - 27



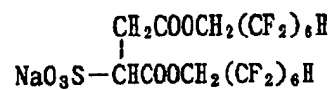
F A - 28



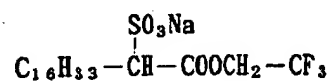
F A - 29



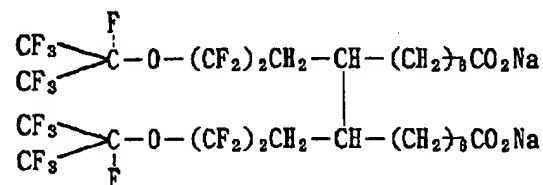
F A - 30



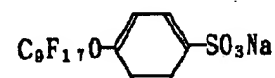
F A - 31



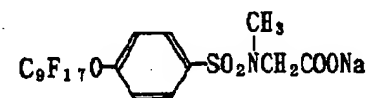
F A - 32



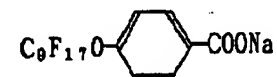
F A - 33



F A - 34



F A - 35



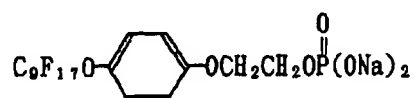
[0026]

[化7]



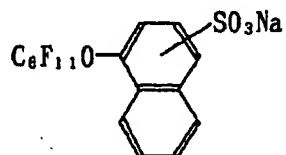
11

FA-36

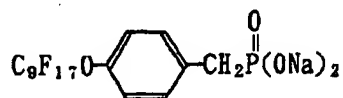


12

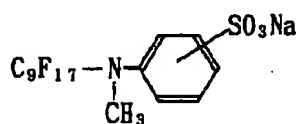
FA-37



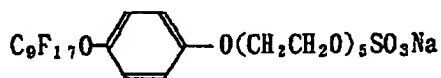
FA-38



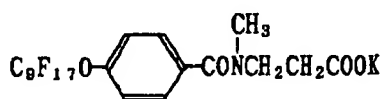
FA-39



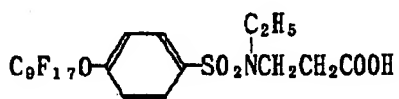
FA-40



FA-41



FA-42



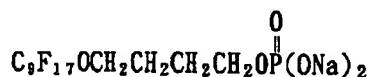
FA-43



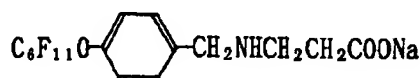
【0027】

【化8】

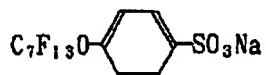
13  
F A-44



F A-45



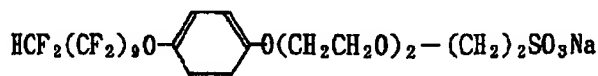
F A-46



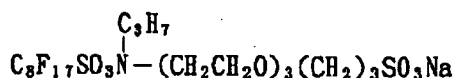
F A-47



F A-48



F A-49



【0028】特に好ましくは-SO<sub>2</sub>N(R<sub>1</sub>)-なる結合を少くとも一つ含む含フッ素アニオン界面活性剤を使用することである。

【0029】本発明に用いられる含フッ素カチオン界面活性剤は下記一般式〔FK〕で表される化合物である。

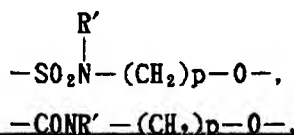
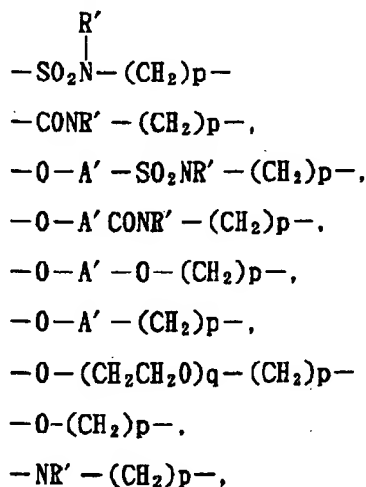
【0030】一般式〔FK〕  $\text{Rh}-\text{T}-\text{X}^+\text{Z}^-$   
ただし、Rhは炭素数1~20個の炭化水素基であり、少なくとも一つの水素原子はフッ素原子で置換されている。Tは化学結合手または2価基を表す。X<sup>+</sup>はカチオン性基、Z<sup>-</sup>はカウンターアニオンを表す。

【0031】Rhの例としては  
-C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, (n=1~10, 特に3~12),  
HC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>-, -C<sub>n</sub>F<sub>2n-1</sub>-, -C<sub>m</sub>F<sub>2m-1</sub> (m=1~4)  
を挙げることができる。

【0032】Tの例としては、

【0033】

〔化9〕

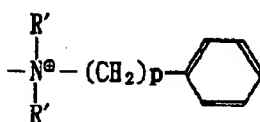
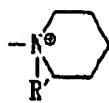
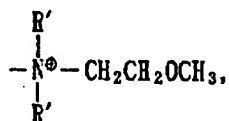
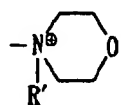
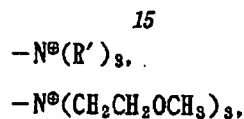


【0034】を挙げることができる。

【0035】又、X<sup>+</sup>の例としては、

【0036】

〔化10〕



【0037】を挙げることができる。

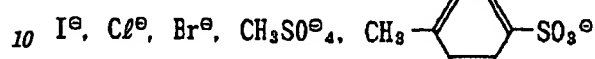
【0038】R' は水素原子又はヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数1~6のアルキル基を表す。

【0039】A' はアルキレン基、アリーレン基を表し、pは0~6、qは1~20を表す。

【0040】Z-の例としては、

【0041】

【化11】



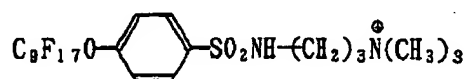
【0042】を挙げることができる。

【0043】以下に本発明の好ましく用いられる含フッ素カチオン性界面活性剤の具体例を挙げる。

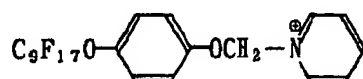
【0044】

【化12】

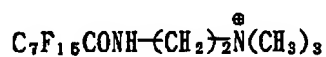
17  
FK-1

I<sup>⊖</sup>

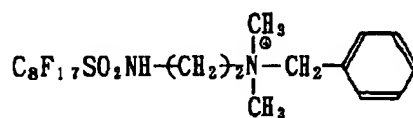
FK-2

Cl<sup>⊖</sup>

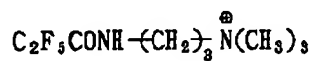
FK-3

Cl<sup>⊖</sup>

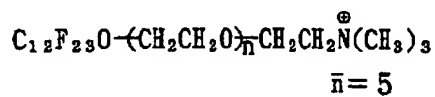
FK-4

Cl<sup>⊖</sup>

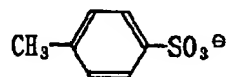
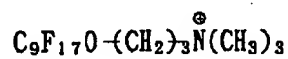
FK-5

I<sup>⊖</sup>

FK-6

I<sup>⊖</sup>

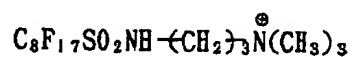
FK-7



[0045]

[化13]

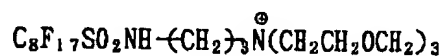
19  
FK-8



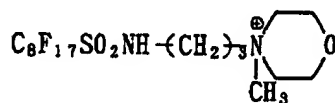
20

 $\text{I}^-$ 

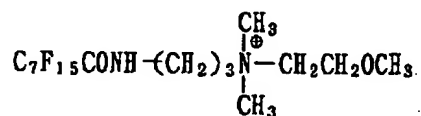
FK-9

 $\text{I}^-$ 

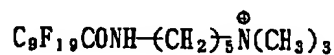
FK-10

 $\text{I}^-$ 

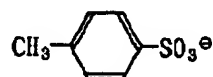
FK-11

 $\text{Br}^-$ 

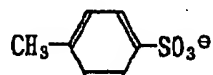
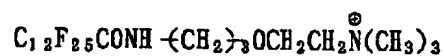
FK-12

 $\text{I}^-$ 

FK-13



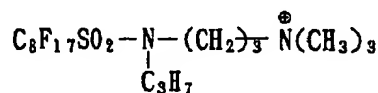
FK-14



[0046]

[化14]

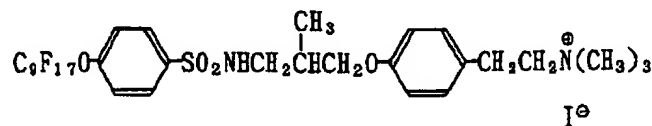
21  
FK-15



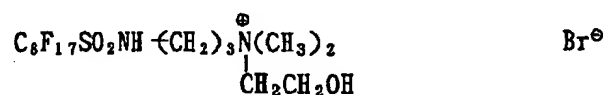
22

 $\text{I}^\ominus$ 

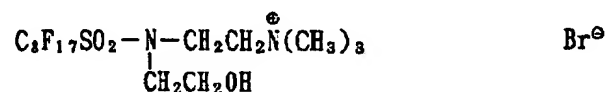
FK-16



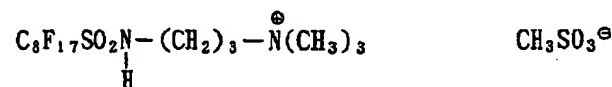
FK-17



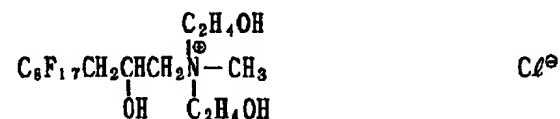
FK-18



FK-19



FK-20



【0047】本発明では特に難溶性のスルホンアミドタイプの含フッ素界面活性剤をアニオン界面活性剤と同一層に使用することがさらに好ましい。ここで難溶性とは23℃の100ccの純水に該界面活性剤を2g添加し、1時間攪拌し、23℃で24時間放置した後に沈澱物を生じたり、浮遊物が観察されたときに難溶性とする。例えばFK-1, FK-8, FK-15, FK-16等が相当するが、これらに限られるわけではなく上記のテストにより分けることができる。

50-121243号、同50-117705号、同49-134614号、同50-117727号、同52-41182号、同51-12392号の各明細書、英国化学会誌 (J. Chem. Soc.) 1950年第2789頁、同1957年第2574頁及び第2640頁、米国化学会誌 (J. Amer. Chem. Soc.) 79巻第2549頁 (1957年)、油化学 (J. Japan. Oil Chemists Soc.) 第12巻653頁、有機化学会誌 (J. Org. Chem.) 第30巻3524頁 (1965年) 等に記載された方法によって合成することができる。本発明にかかるこれらの含フッ素界面活性剤のうち、ある種のは大日本インキ化学工業

は、例えば米国特許2,559,751号、同2,567,011号、同2,732,398号、同2,764,602号、同2,806,866号、同2,809,998号、同2,915,376号、同2,915,528号、同2,934,450号、同2,937,098号、同2,957,031号、同3,472,894号、同3,555,089号、同2,918,501号、英国特許1,143,927号、同1,130,822号、特公昭45-37304号、特開昭47-9613号、同

50 パニー社からフルオラッド (Fluorad) FCなる商品名で、インペリアル ケミカル インダストリー社からモンフロール (Monflor) なる商品名で、イー・アイ・デュポン (E. I. DuPont) ネメラス アンド カンパニー社からゾニルス (Zonyls) なる商品名でまたはファルベベルケヘキスト社からリコベット (Licowet) VPFなる商品

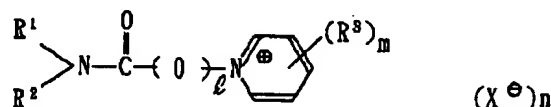
23

名でそれぞれ市販されている。

【0049】本発明に使用される含フッ素カチオン界面活性剤と含フッ素アニオン界面活性剤のトータルの使用量は1㎡当たり0.1~100mgが良く、好ましくは0.5~300mg、さらに好ましくは1.0~150mgが良い。併用する時にそれぞれ含フッ素カチオン界面活性剤も含フッ素アニオン界面活性剤も2種以上ずつ併用しても構わない。その他に含フッ素ノニオン界面活性剤、含フッ素ベタイン界面活性剤、炭化水素系界面活性剤を併用しても良い。また本発明の含フッ素アニオン界面活性剤と含フッ素カチオン界面活性剤の添加割合はモル比で1:10~10:1が好ましく、さらには3:7~7:3が好ましい。

【0050】本発明にかかる含フッ素アニオン界面活性剤及び含フッ素カチオン界面活性剤の添加場所は特に制限はないが、表面保護層であることが好ましく、又、中\*

一般式〔H-I〕



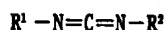
【0055】式中、 $R^1, R^2$ はアルキル基(例えばメチル基、エチル基、ベンジル基、フェネチル基、2-エチルヘキシル基など)又はアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基など)を表し、互いに結合して窒素原子と共に複素環を形成することも好ましい。該環の例としてはピロリジン環、ピペラジン環、モルホリン環などが挙げられる。

【0056】 $R^3$ は置換基、例えば $-NR^4R^5$  ( $R^4$ 及び $R^5$ は $R^1, R^2$ と同義)、ハロゲン原子、カルバモイル基、スルホ基、ウレイド基、アルコキシ基、アルキル基などを表す。 $R^4$ は置換基を有するものを含み置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、カルバモイル基、スルホ基、スルホオキシ基、ウレイド基などが挙げられる。

【0057】 $m$ は0~5を表すが、 $m \geq 2$ のとき、複数個の $R^3$ は同じであっても互いに異なってもよい。

【0058】 $X^-$ は陰イオンを表し、好ましい例としては、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、スルホネートイオン、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ などが挙げられる。 $l$ は0又は1を、 $n$ は0~2を表し、分子内塩を形成するとき $n$ は0である。

【0059】一般式〔H-II〕



式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はシクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基など)又はアルキル基(例えばメチル基、エチル基、2-エチルヘキシル基など)の他、メトキシエチル基

24

\*間製品の表面層でもよく、又、バック層を設ける場合には、バック層側表面層でもよい。

【0051】次に、本発明にかかる親水性コロイド層に用いられるカルボキシル基を活性化することにより作用する硬膜剤について述べる。

【0052】本発明におけるカルボキシル基を活性化することにより作用する硬膜剤(以下、カルボキシル基活性型硬膜剤という。)とは、バインダー中のカルボキシル基と反応する硬膜剤をさす。

【0053】本発明における前記硬膜剤としては例えば、下記一般式〔H-I〕~〔H-VIII〕で表される化合物を挙げることができる。

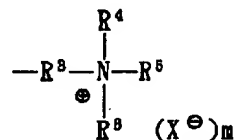
【0054】

〔化15〕

などのアルコキシアルキル基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、

【0060】

〔化16〕



【0061】で表される基を表す。

【0062】ここに $R^3$ はアルキレン基(例えばエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基など)を、 $R^4, R^5$ 及び $R^6$ はアルキル基(例えばメチル基、エチル基など)を表し、 $R^4 \sim R^6$ のうちの2つが結合して窒素原子と共に複素環(例えばピロリジン環、ピペラジン環、モルホリン環など)を形成する場合や、置換基を有する場合を含む。

【0063】置換基の例としてはジエチルカルバモイル、ピペリジノカルボニルなどのカルバモイル基、スルホ基などが好ましい。 $m$ は0又は1を、 $X^-$ は陰イオンを表し、ハロゲン化物イオン、スルホネートイオン、硫酸イオン、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ などが好ましい。又分子内塩を形成する場合 $m$ は0である。

【0064】

〔化17〕

## 一般式〔H-III〕

【0065】式中、 $R^1$ はアルキル基（例えばメチル基、エチル基、ブチル基などの他、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基）又はアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基など）を表す。これらの基は更に置換基

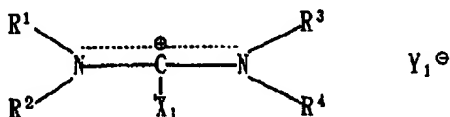
を有するものを含み置換基の例としてはカルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基などが挙げられる。【0066】 $R^2$ 、 $R^3$ は水素原子又は置換基、例えばハロゲン原子、アシルアミド基、ニトロ基、カルバモイル基、ウレイド基、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などを表し、又 $R^2$ と $R^3$ が結合してピリジニウム環骨格と共に縮合環を形成することも好ましい。

【0067】 $X$ は一般式〔H-III〕で表される化合物が求核試薬と反応した際に脱離し得る基を表す。好ましい例としてはハロゲン原子、スルホニルオキシ基、スルホアルキル基或いは $-OP(OR^4)_2$ で表される基（ $R^4$ はアルキル基又はアリール基を表す）が挙げられる。

【0068】 $X$ がスルホニルオキシ基を表す場合には $X$ と $R^2$ が結合していることも好ましい。

【0069】 $Y^-$ は陰イオンを表し、ハロゲン化物イオン、スルホネートイオン、硫酸イオン、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、\*

## 一般式〔H-V〕

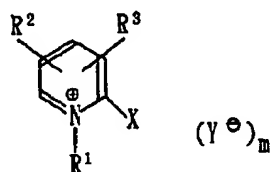


【0075】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ 、 $R^4$ の定義は一般式〔H-I〕における $R^1$ 、 $R^2$ の定義と全く同じであり、更に $R^2$ と $R^3$ で環を形成してもよい。

【0076】 $X_1$ は求核試薬と反応した際に脱離しうる基を表し、好ましくはハロゲン原子、スルホニルオキシ基（好ましくはアルキルスルホニルオキシ、アリールスルホニルオキシ）、1-ピリジウム基、イミジルオキシ

【0077】 $Y_1^-$ で表される陰イオンとして、ハロゲンイオン、スルホネートイオン、硫酸イオン、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、ホスホネートイオン、磷酸イオンが挙げられる。

【0078】



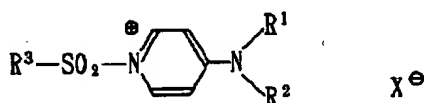
\* $PF_6^-$ などが好ましい。

【0070】 $m$ は0又は1を表し、分子内塩を形成するときは $m$ は0である。

【0071】

【化18】

## 一般式〔H-IV〕



【0072】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ の定義は一般式〔H-I〕における $R^1$ 、 $R^2$ の定義と全く同様であり、 $R^3$ はアルキル基（例えばメチル基、エチル基、ブチル基などの他、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基）又はアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基など）を表す。

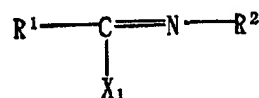
【0073】 $X^-$ は陰イオンであり、ハロゲン化物イオン、スルホネートイオン、硫酸イオン、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ などが好ましい。

【0074】

【化19】

【化20】

## 一般式〔H-VI〕



【0079】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、芳香族複素環基又

$R^1$ 、 $R^4$ が結合して環を形成したものも含む）を表す。 $X_1$ は、一般式〔H-V〕の $X_1$ の定義と同じである。

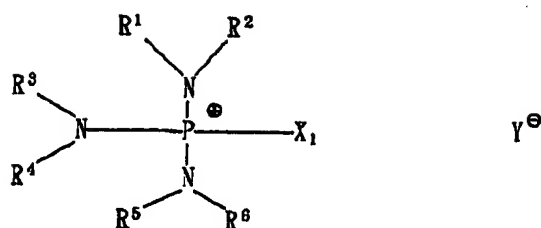
【0080】

【化21】



27  
一般式〔H-VII〕

28

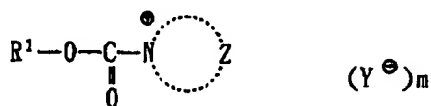


【0081】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ 、 $R^6$ は、一般式〔H-I〕における $R^1$ 、 $R^2$ の定義と同じであり、 $X_1$ は一般式〔H-V〕における $X_1$ と、 $Y^-$ は一般式〔H-V〕\*  
一般式〔H-VII〕

\*における $Y_1^-$ の定義と同じである。

【0082】

【化22】



【0083】式中、 $R^1$ はアリール基を、 $Z$ は芳香族複素環を形成するに必要な非金属原子群を表し、 $R^1$ 及び $Z$ により形成される環は置換基を有するものを含む。

【0084】 $Y^-$ は陰イオンを、 $m$ は0又は1を表し、分子内塩を形成するとき、 $m$ は0である。

【0085】本発明で用いられるカルボキシル基活性型硬膜剤としては、前記一般式〔H-I〕～〔H-VIII〕で表される化合物の他にも、特開昭50-38540号、同52-93470号、同56-43353号、同58-113929号、米国特許3,

321, 313号に記載された化合物なども好ましい。以下に本発明に使用される化合物の具体的な例を分類して挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0086】一般式〔H-I〕による化合物

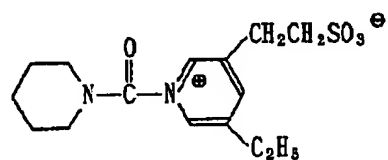
(これらの化合物及びその合成法については、特開昭49-51945号、同51-59625号、同61-9641号、同62-262854号、同62-264044号に詳しい。)

【0087】

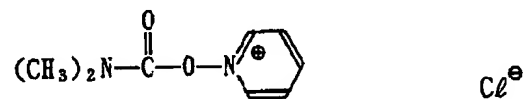
【化23】

(16)

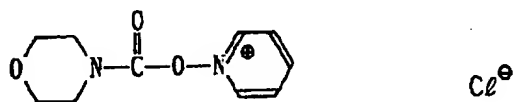
特開平5-289224

<sup>29</sup>  
 H-I-1


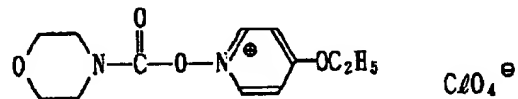
H-I-2



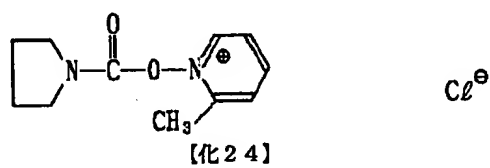
H-I-3



H-I-4



H-I-5



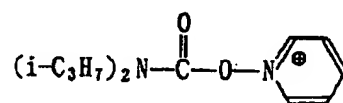
[0088]

[化24]

(17)

特開平5-289224

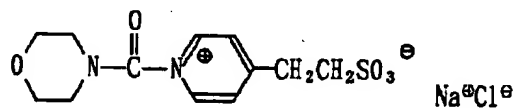
31  
H-I-6



32

 $Cl^-$ 

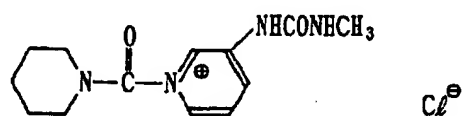
H-I-7



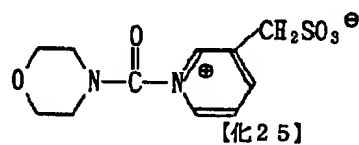
H-I-8

 $PF_6^-$ 

H-I-9

 $Cl^-$ 

H-I-10

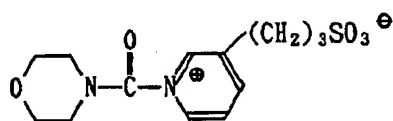


[0089]

(18)

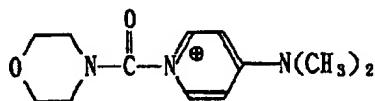
特開平5-289224

33  
H-I-11

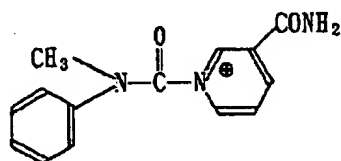


34

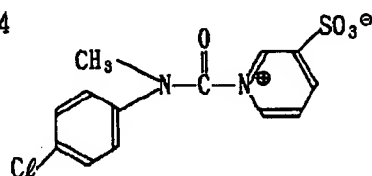
H-I-12

 $\text{Cl}^-$ 

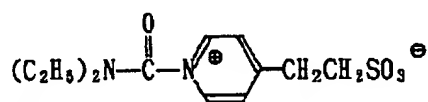
H-I-13

 $\text{BF}_4^-$ 

H-I-14

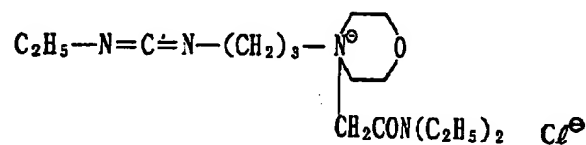


H-I-15



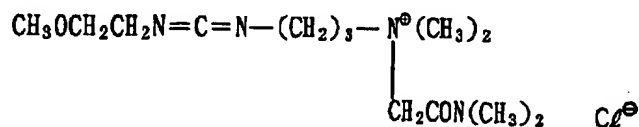
【0090】一般式【H-I】による化合物  
 (これらの化合物及びその合成法は、特開昭51-126125  
 号、同52-48311号に詳しい。)

【0091】  
 【化26】

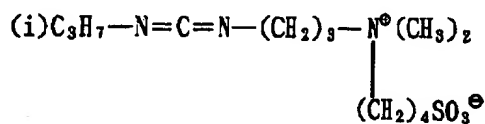
35  
H-II-1

36

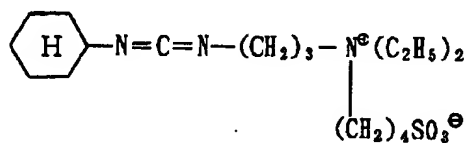
H-II-2



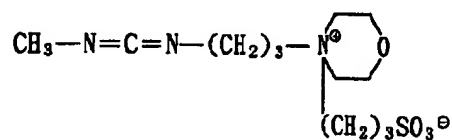
H-II-3



H-II-4



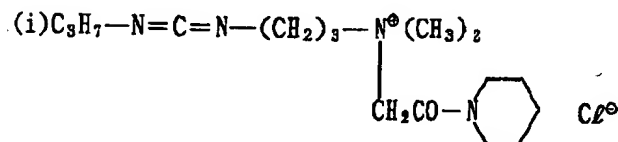
H-II-5



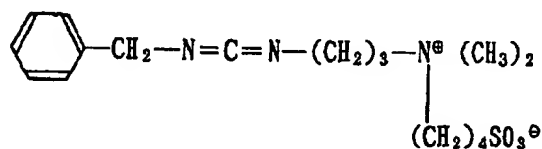
【0092】

\* \* 【化27】

H-II-6



H-II-7



【0093】一般式 (H-III) による化合物

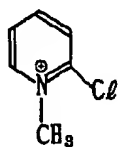
(これらの化合物及びその合成法は、特開昭57-44140号、特公昭57-46538号、同58-50669号に詳しい。)

50

【0094】

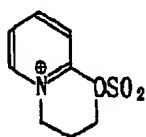
【化28】

37  
H-III-1



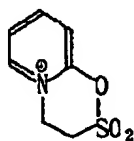
$\text{ClO}_4^-$

H-III-2



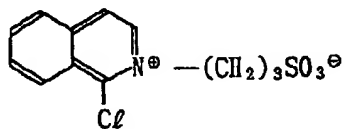
$\text{Cl}^-$

H-III-3

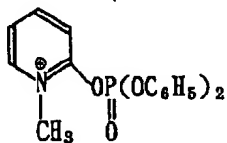


$\text{Cl}^-$

H-III-4

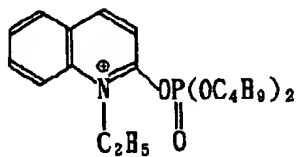


H-III-5



$\text{Cl}^-$

H-III-6



$\text{I}^-$

【0095】一般式 (H-IV) による化合物  
(これらの化合物及びその合成法は、特開昭52-54427  
号に詳しい。)

【0096】  
【化29】

(21)

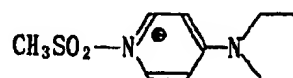
特開平5-289224

39  
H-IV-1

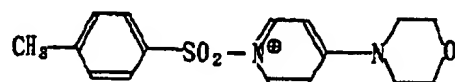
40

Cl<sup>⊖</sup>

H-IV-2

Cl<sup>⊖</sup>

H-IV-3

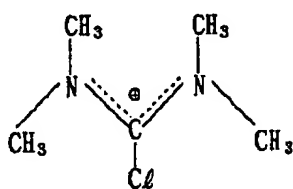
Cl<sup>⊖</sup>

【0097】一般式 (H-V) による化合物  
 (これらの化合物及びその合成法は、特開昭60-225148  
 号、同61-240236号に詳しい。)

【0098】  
 【化30】

(22)

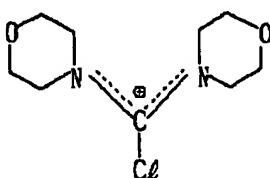
特開平5-289224

<sup>41</sup>  
 H - V - 1


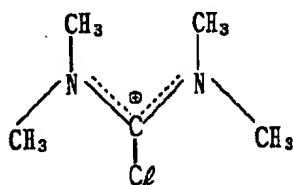
42

Cl<sup>⊖</sup>

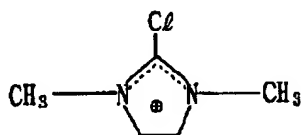
H - V - 2

Cl<sup>⊖</sup>

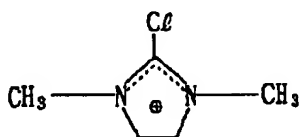
H - V - 3

PF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>

H - V - 4

PF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>

H - V - 5

Cl<sup>⊖</sup>

[0099]

[431]

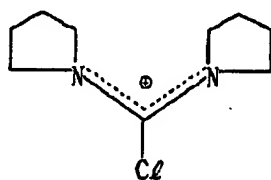


(23)

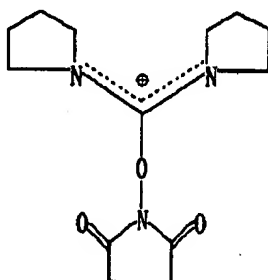
特開平5-289224

<sup>43</sup>  
 H - V - 6

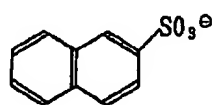
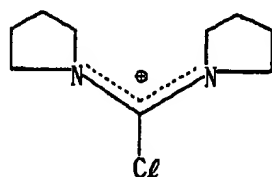
44

 $\text{Cl}^\ominus$ 

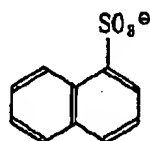
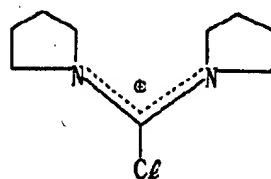
H - V - 7

 $\text{BF}_4^\ominus$ 

H - V - 8



H - V - 9



[0100]

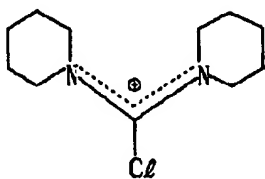
[化32]

(24)

特開平5-289224

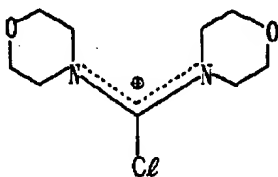
<sup>45</sup>  
H-V-10

46



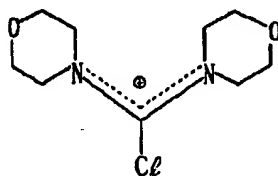
Cl<sup>⊖</sup>

H-V-11



Cl<sup>⊖</sup>

H-V-12



BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>

【0101】一般式〔H-VI〕による化合物  
(これらの化合物及びその合成法は、特開昭62-68866  
号、同62-68867号に詳しい。)

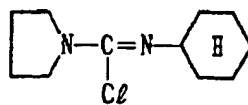
【0102】  
【化33】

(25)

特開平5-289224

47

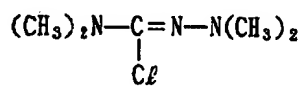
H-VI-1



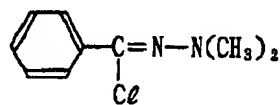
48

HCl

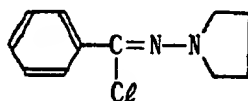
H-VI-2



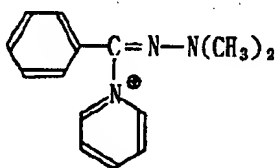
H-VI-3



H-VI-4



H-VI-5

BF<sub>4</sub><sup>+</sup>

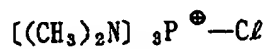
【0103】一般式(H-VII)による化合物

【0104】

(これらの化合物及びその合成法は、特開昭61-128241 30 【化34】

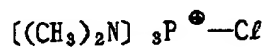
号に詳しい。)

49  
H-VII-1

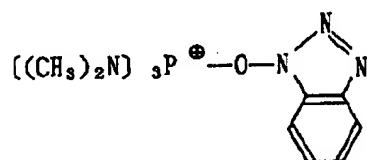


50

H-VII-2



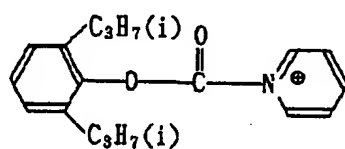
H-VII-3



【0105】一般式〔H-VIII〕による化合物  
(これらの化合物及びその合成法は、特開昭62-234152  
号に詳しい。)

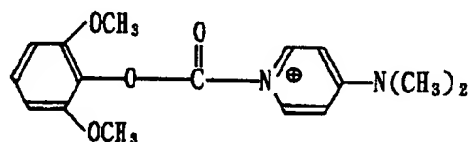
【0106】  
【化35】

51  
H-VII-1



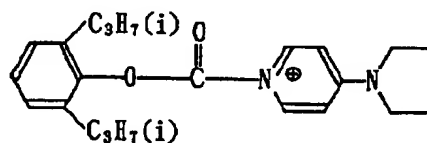
$\text{BF}_4^-$

H-VII-2



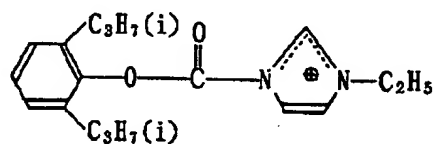
$\text{Cl}^-$

H-VII-3



$\text{Cl}^-$

H-VII-4



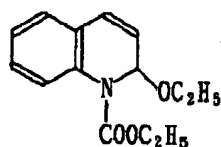
$\text{Cl}^-$

[0107]

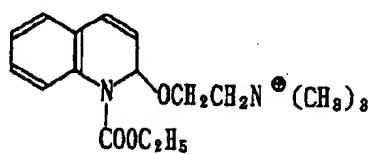
30 【化36】

特開昭50-38540号記載の化合物

H-O-1

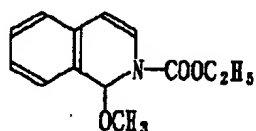


H-O-2



$\text{Cl}^-$

H-O-3

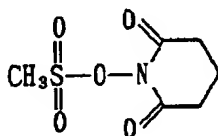


【0108】

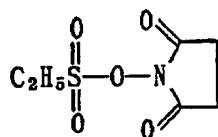
\* \* 【化37】

特開昭52-93470号記載の化合物

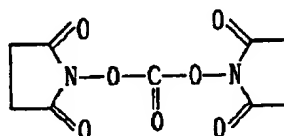
H-O-4



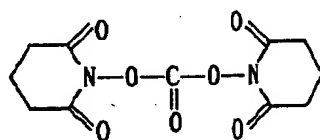
H-O-5



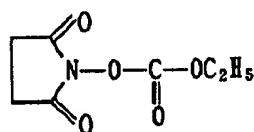
H-O-6



H-O-7



H-O-8



【0109】

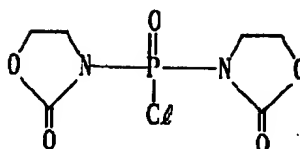
【化38】

55

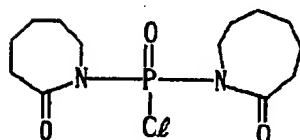
56

特開昭58-113929号記載の化合物

H-O-9

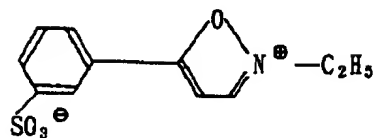


H-O-10

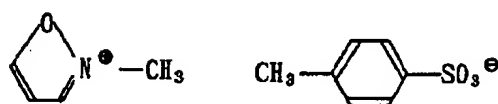


米国特許3,321,313号記載の化合物

H-O-11



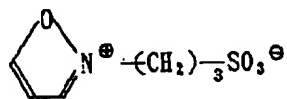
H-O-12



【0110】

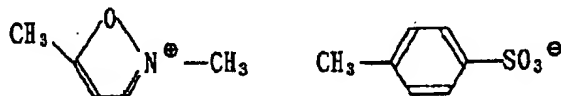
【化39】

57  
H—O—13

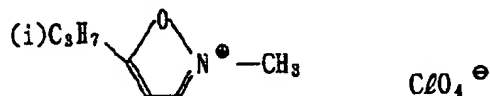


58

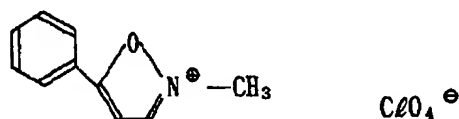
H—O—14



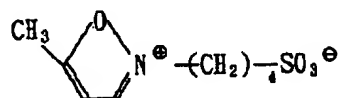
H—O—15



H—O—16



H—O—17



【0111】本発明に使用するカルボキシル基活性型硬膜剤の使用量は、目的に応じて任意に選ぶことができる。通常は乾燥ゼラチンに対して0.01~10重量%の割合で使用できる。特に好ましくは0.05~5重量%の割合で使用する。

【0112】又、カルボキシル基活性型硬膜剤と、その

用いるのが有利である。

【0115】ゼラチンには石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、Bull. Soc. Sci. Phot. Japan. No. 16, 30頁(1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンの他、ゼラチン誘導体(ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルス

カルボキシル基活性型硬膜剤と、その用いるのが有利である。

【0113】次に親水性コロイド層について説明する。

【0114】本発明における親水性コロイド層は、アミノ基とカルボキシル基を有するバインダーがよく、本発明に用いるカルボキシル基活性型硬膜剤により硬化反応を起こすバインダーであればよいが、通常はゼラチンを

反応させて得られるもの)が包含される。

【0116】本発明は、種々の感光材料に適用できるが、一般用もしくは映画用カラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用カラー反転フィルム、カラー印刷紙、カラーポジフィルム、カラー反転印刷紙等のカラー感光材料に適用することが好ましく、前記感光材料のう



ち、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用カラー反転フィルム、カラーポジフィルム等のカラーフィルムに適用することが特に好ましい。

【0117】また、その他の感光材料としては、例えば撮影用モノクロ感光材料、モノクロ印画紙、X線撮影用感光材料、印刷製版用感光材料、航空写真撮影用感光材料、マイクロ写真用感光材料、特殊撮影用感光材料等に\*

〔項目〕	〔RD308119の頁〕	〔RD17643〕	〔RD18716〕
化学増感剤	996 III-A項	23	648
分光増感剤	996 IV-A-A, B, C, D, E~J 項	23~24	648~9
強色増感剤	996 IV-A-E, J 項	23~24	648~9
カブリ防止剤	998 VI	24~25	649
安定剤	998 VI		

本発明において写真構成層中には、公知の写真用添加剤が添加される。

【0120】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も※

〔項目〕	〔RD308119の頁〕	〔RD17643〕	〔RD18716〕
色濁り防止剤	1002 VII-I項	25	650
色素画像安定剤	1001 VII-J項	25	
増白剤	998 V	24	
紫外線吸収剤	1003 VIII-C, XIII C項	25~26	
光吸収剤	1003 VIII	25~26	
光散乱剤	1003 VIII		
フィルター染料	1003 VIII	25~26	
バインダー	1003 IX	26	651
スタチック防止剤	1006 XIII	27	650
可塑剤	1006 XII	27	650
潤滑剤	1006 XII	27	650
マット剤	1007 XVI		

現像剤(感材中に含有) 1011 XX B項

本発明には種々のカプラーを使用することができ、その具体例は、上記リサーチ・ディスクロージャーに記載★

★れている。以下に関連ある記載箇所を示す。

【0122】

〔項目〕	〔RD308119の頁〕	〔RD17643〕
イエローカプラー	1001 VII-D項	VII C~G項
マゼンタカプラー	1001 VII-D項	VII C~G項
シアンカプラー	1001 VII-D項	VII C~G項
カラードカプラー	1002 VII-G項	VII G項
D I Rカプラー	1001 VII-F項	VII F項
B A Rカプラー	1002 VII-F項	
その他の有用残基放出カプラー	1001 VII-F項	
アルカリ可溶カプラー	1001 VII-E項	

本発明に使用する添加剤は、RD308119XIVに記載されている分散法などにより、添加することができる。

【0123】本発明においては、前述RD17643 28頁, RD18716 647~8頁及びRD308119のXVII-K項に記載されているフィルター層や中間層等の補助層を設けることができる。

【0124】本発明の感光材料は、前述RD308119VII- 50

\*も適用することができる。

【0118】本発明において、ハロゲン化銀乳剤は物理熟成、化学熟成及び分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤は、リサーチ・ディスクロージャーNo.17643, No.18716及びNo.308119(それぞれ、以下RD17643, RD18716及びRD308119と略す)に記載されている。以下に記載箇所を示す。

【0119】

※前記リサーチ・ディスクロージャーに記載されている。以下に記載箇所を示す。

【0121】

★れている。以下に関連ある記載箇所を示す。

K項に記載されている順層、逆層、ユニット構成等の様々な層構成をとることができる。

【0125】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

【0126】以下の全ての実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り1 $\mu$ 当

61

62

たりのグラム数を示す。又、ハロゲン化銀及びコロイド銀は、銀に換算して示した。

## 【0127】実施例1

トリアセチルセルロースフィルム支持体の片面(表面) \*

\*に下引加工を施し、次いで、支持体をはさんで、当該下引加工を施した面と反対側の面(裏面)に下記組成の層を、支持体側から順次作成した。

【0128】

## 裏面第1層

アルミナゾルAS-100(酸化アルミニウム) 0.1g

(日産化学工業株式会社製)

ジアセチルセルロース 0.2g

## 裏面第2層

ジアセチルセルロース 100mg

ステアリン酸 10mg

シリカ微粒子(平均粒径0.2 $\mu$ m) 50mg

下引加工したトリアセチルセルロースフィルム支持体の表面上に、下記に示す組成の各層を順次支持体側から形

成して多層カラー写真感光材料試料-100を作成した。

【0129】

## 第1層;ハレーション防止層(HC)

黒色コロイド銀 0.15

UV吸収剤(UV-1) 0.20

カラーシアンカプラー(CC-1) 0.02

高沸点溶媒(O11-1) 0.20

" (O11-2) 0.20

ゼラチン 1.6

## 第2層;中間層(IL-1)

ゼラチン 1.3

## 第3層;低感度赤感性乳剤層(R-L)

ヨウ臭化銀乳剤(平均粒径0.3 $\mu$ m、平均ヨウド含有量2.0 $\%$ ) 0.4

" (平均粒径0.4 $\mu$ m、平均ヨウド含有量8.0 $\%$ ) 0.3

増感色素(S-1)  $3.2 \times 10^{-4}$  (モル/銀1モル)

" (S-2)  $3.2 \times 10^{-4}$  ( " )

" (S-3)  $0.2 \times 10^{-4}$  ( " )

シアンカプラー(CA-1) 0.50

" (CA-2) 0.13

カラーシアンカプラー(CC-1) 0.07

D1R化合物(D-1) 0.006

" (D-2) 0.01

高沸点溶媒(O11-1) 0.55

ゼラチン 1.0

## 第4層;高感度赤感性乳剤層(R-H)

ヨウ臭化銀乳剤(平均粒径0.7 $\mu$ m、平均ヨウド含有量7.5 $\%$ ) 0.9

増感色素(S-1)  $1.7 \times 10^{-4}$  (モル/銀1モル)

" (S-2)  $1.6 \times 10^{-4}$  ( " )

" (S-3)  $0.1 \times 10^{-4}$  ( " )

シアンカプラー(CA-2) 0.23

高沸点溶媒(O11-1) 0.25

ゼラチン 1.0

## 第5層;中間層(IL-2)

ゼラチン 0.8

## 第6層;低感度緑感性乳剤層(G-L)

ヨウ臭化銀乳剤(平均粒径0.4 $\mu$ m、平均ヨウド含有量8.0 $\%$ ) 0.6

63

64

" (平均粒径0.3 $\mu$ m, 平均ヨウド含有量2.0%)	0.2
増感色素(S-4)	6.7 $\times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
" (S-5)	0.8 $\times 10^{-4}$ ( " )
マゼンタカプラー(M-1)	0.17
" (M-2)	0.43
カラーマゼンタカプラー(CM-1)	0.10
D I R化合物(D-3)	0.02
高沸点溶媒(O I I-2)	0.70
ゼラチン	1.0
第7層: 高感度緑感性乳剤層(G-H)	
ヨウ臭化銀乳剤(平均粒径0.7 $\mu$ m, 平均ヨウド含有量7.5%)	0.9
増感色素(S-6)	1.1 $\times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
増感色素(S-7)	2.0 $\times 10^{-4}$ ( " )
" (S-8)	0.3 $\times 10^{-4}$ ( " )
マゼンタカプラー(M-1)	0.30
" (M-2)	0.13
カラーマゼンタカプラー(CM-1)	0.04
D I R化合物(D-3)	0.004
高沸点溶媒(O I I-2)	0.35
ゼラチン	1.0
第8層: イエローフィルター層(YC)	
黄色コロイド銀	0.1
添加剤(HS-1)	0.07
添加剤(HS-2)	0.07
添加剤(SC-1)	0.12
高沸点溶媒(O I I-2)	0.15
ゼラチン	1.0
第9層: 低感度青感性乳剤層(B-L)	
ヨウ臭化銀乳剤(平均粒径0.3 $\mu$ m, 平均ヨウド含有量2.0%)	0.25
" (平均粒径0.4 $\mu$ m, 平均ヨウド含有量8.0%)	0.25
増感色素(S-9)	5.8 $\times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
イエローカプラー(Y-1)	0.60
" (Y-2)	0.32
D I R化合物(D-1)	0.003
" (D-2)	0.006
高沸点溶媒(O I I-2)	0.18
ゼラチン	1.3
第10層: 高感度青感性乳剤層(B-H)	
ヨウ臭化銀(平均粒径0.8 $\mu$ m, 平均ヨウド含有量8.5%)	0.5
増感色素(S-10)	3.0 $\times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
" (S-11)	1.2 $\times 10^{-4}$ ( " )
イエローカプラー(Y-1)	0.18
" (Y-2)	0.10
高沸点溶媒(O I I-2)	0.05
ゼラチン	1.0
第11層: 第1保護層(PRO-1)	
ヨウ臭化銀(平均粒径0.08 $\mu$ m, 平均ヨウド含有量1.0%)	0.3
紫外線吸収剤(UV-1)	0.07
" (UV-2)	0.1

65	66
添加剤 (HS-1)	0.2
添加剤 (HS-2)	0.1
高沸点溶媒 (O11-1)	0.07
” (O11-3)	0.07
ゼラチン	0.8
第12層; 第2保護層 (PRO-2)	
保護層に含有する化合物 (FA-15+FK-13)	トータル0.01(モル比1:1)
ポリメチルメタクリレート (平均粒径3 $\mu$ m)	0.02
メチルメタクリレート:エチルメタクリレート:メタクリル酸	
=3:3:4(重量比)の共重合体 (平均粒径3 $\mu$ m)	0.13
ゼラチン	0.5

第10層に使用した沃臭化銀乳剤は以下の方法で調製した。

【0130】平均粒径0.33 $\mu$ mの単分散沃臭化銀粒子 (沃化銀含有率2モル%)を種結晶として、沃臭化銀乳剤をダブルジェット法により調製した。

【0131】溶液 (G-1%)を温度70℃、pAg7.8、pH7.0に保ち、よく攪拌しながら0.34モル相当の種乳剤を添加した。

【0132】(内部高沃度相-コア相-の形成)その後、(H-1)と(S-1)を1:1の流量比を保ちながら、加速された流量(終了時の流量が初期流量の3.6倍)で86分を要して添加した。

【0133】(外部低沃度相-シェル相-の形成)続いて、pAg10.1、pH6.0に保ちながら、(H-2)と(S-\*

\*2)を1:1の流量比で加速された流量(終了時の流量が初期流量の5.2倍)で65分を要して添加した。

【0134】粒子形成中のpAgとpHは、臭化カリウム水溶液と56%酢酸水溶液を用いて制御した。粒子形成後に、常法のプロキュレーション法によって水洗処理を施し、その後ゼラチンを加えて再分散し、40℃にてpH及びpAgをそれぞれ5.8及び8.06に調整した。

【0135】得られた乳剤は、平均粒径0.80 $\mu$ m、分布の広さが12.4%、沃化銀含有率8.0モル%の八面体沃臭化銀粒子を含む単分散乳剤であった。

【0136】

(G-1)	
オセインゼラチン	100.0g
化合物-〔1〕の10重量%メタノール溶液	25.0cc.
28%アンモニア水溶液	440.0cc.
56%酢酸水溶液	660.0cc.
水で	5000.0cc.
(H-1)	
オセインゼラチン	82.4g
臭化カリウム	151.6g
沃化カリウム	90.0g
水で仕上げる	1030.5cc.
(S-1)	
硝酸銀	309.2g
28%アンモニア水溶液	当量
水で仕上げる	1030.5cc.
(H-2)	
オセインゼラチン	302.1g
臭化カリウム	770.0g
水で仕上げる	3776.8cc.
(S-2)	
硝酸銀	1130.0g
28%アンモニア水溶液	当量
水で仕上げる	3776.8cc.

同様の方法で、種結晶の平均粒径、温度、pAg、pH、流量、添加時間、およびハライド組成を変化させ、平均粒径および沃化銀含有率が異なる前記各乳剤を調製した。

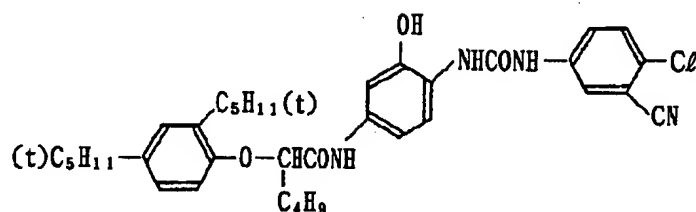
【0137】いずれも分布の広さ20%以下のコア/シェ

67

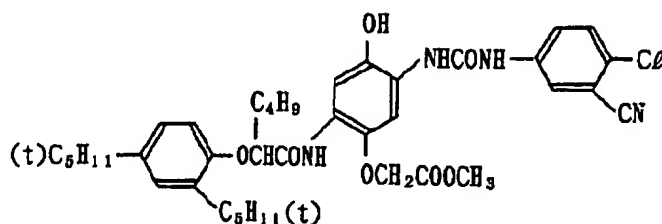
ル型単分散乳剤であった。各乳剤はチオ硫酸ナトリウム、塩化金酸及びチオシアン酸アンモニウムの存在下に最適化学熱成を施し、増感色素、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン-1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを加えた。

【0138】尚、上記の感光材料試料はさらに化合物Su-1, Su-2 粘度調整剤、硬膜剤H-I-7、安\*

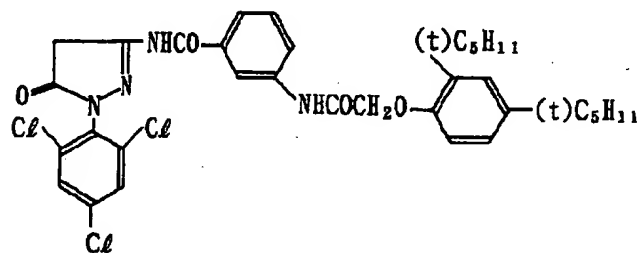
CA-1



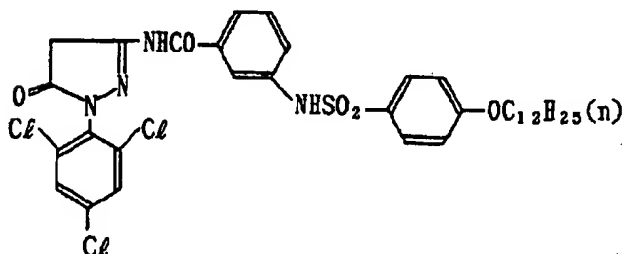
CA-2



M-1



M-2

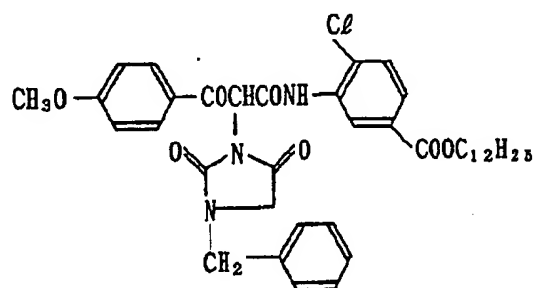


【0140】

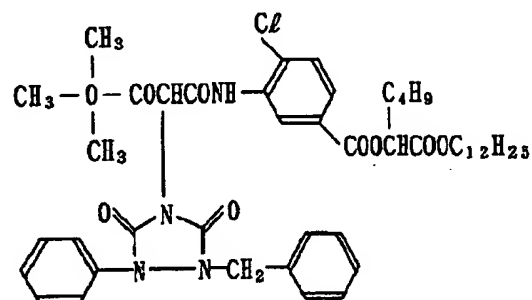
【化41】

69  
Y - 1

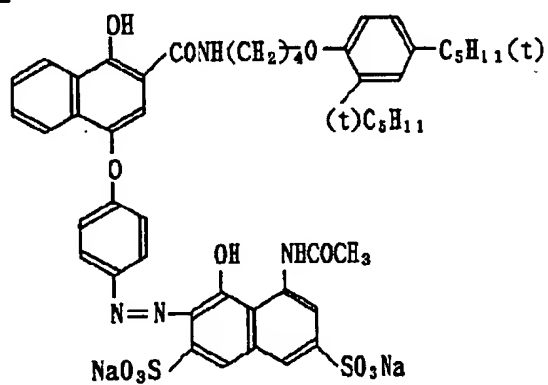
70



Y - 2



C C - 1



[0141]

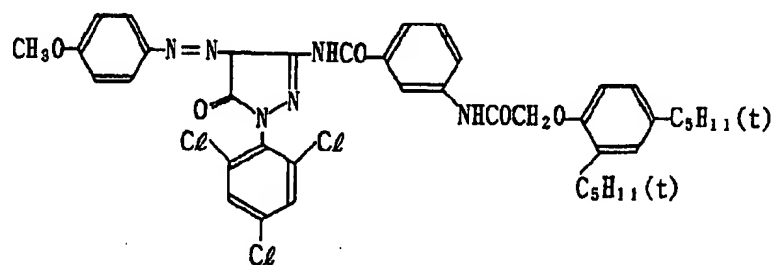
[化42]

(37)

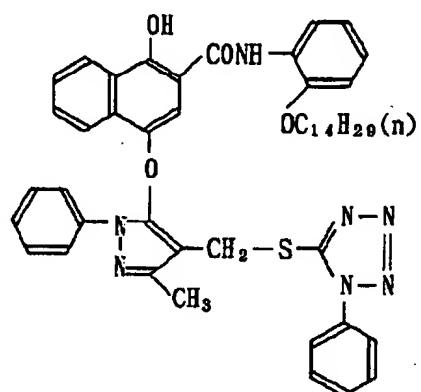
特開平5-289224

71  
CM-1

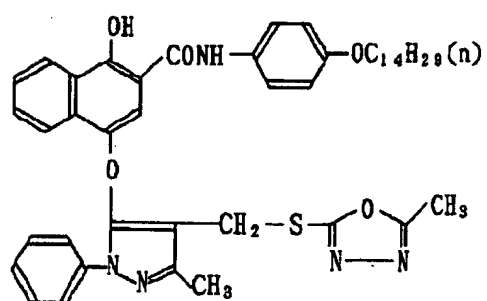
72



D-1



D-2



【0142】

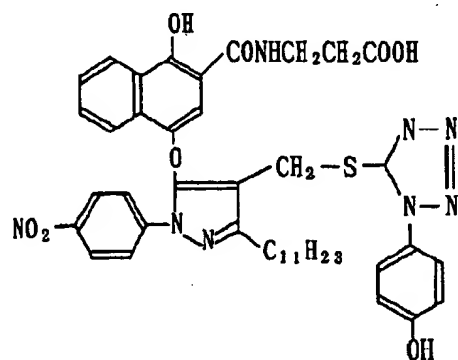
【化43】

(38)

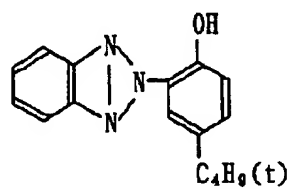
特開平5-289224

73  
D - 3

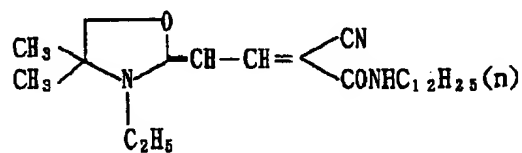
74



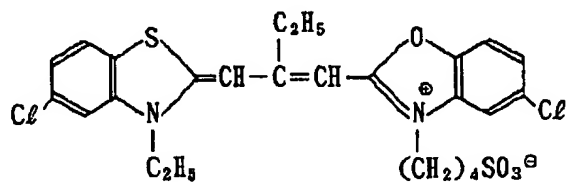
UV - 1



UV - 2



S - 1



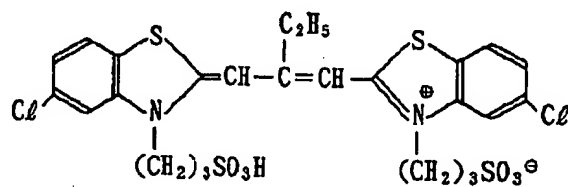
[0143]

[444]

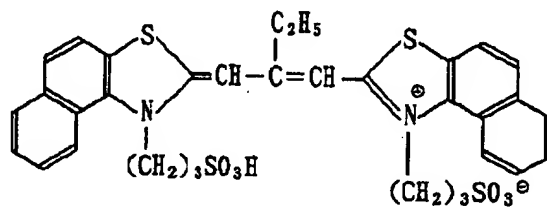


75  
S - 2

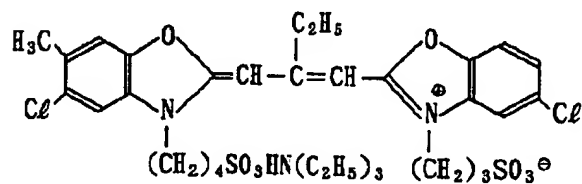
76



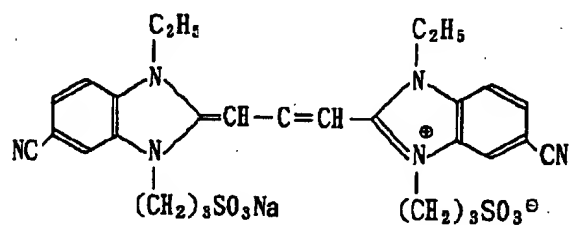
S - 3



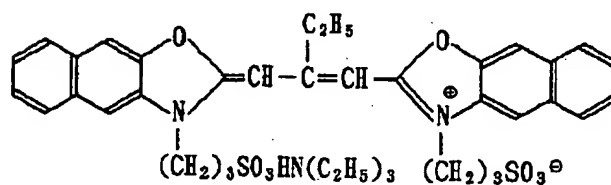
S - 4



S - 5



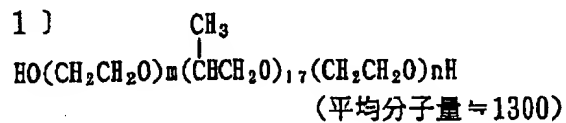
S - 6



[0144]

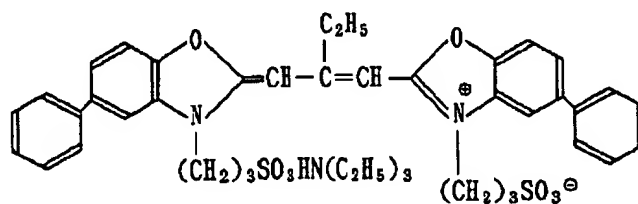
[化45]

77  
化合物 [ 1 ]

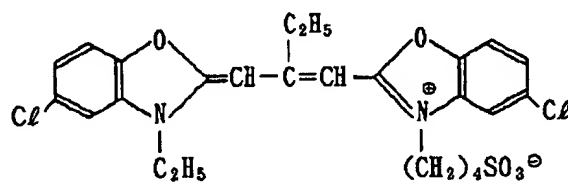


78

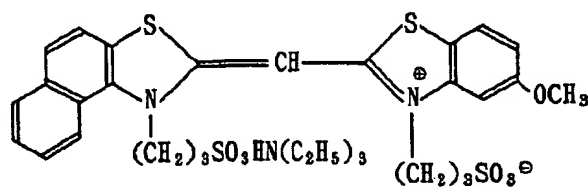
S - 7



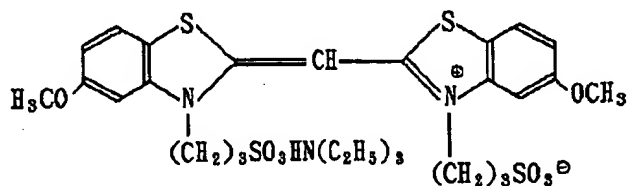
S - 8



S - 9



S - 10

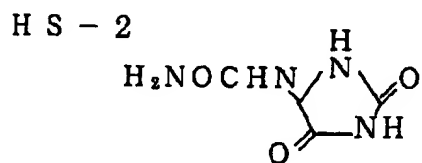
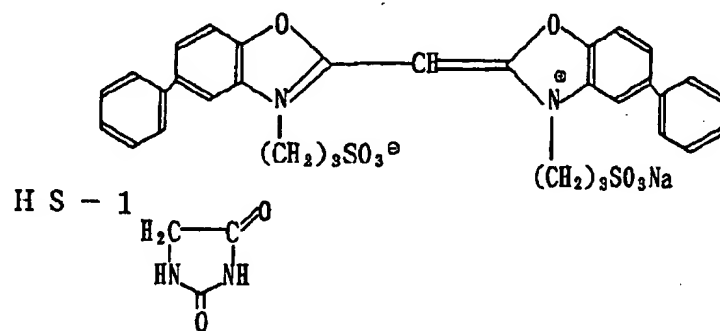


[ 0 1 4 5 ]

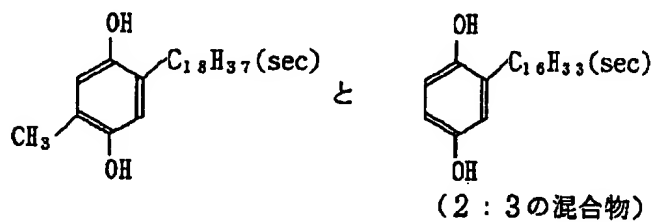
[ 化 4 6 ]

79  
S-11

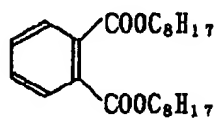
80



SC-1



Oil-1



[0146]  
[化47]

(42)

特開平5-289224

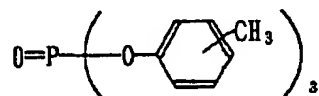
82

Oil-2

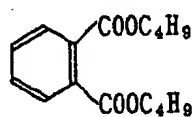
81

[0147]

[化48]

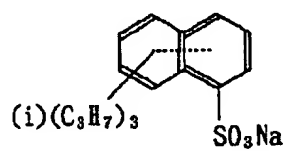


Oil-3



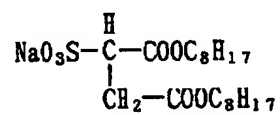
10

Su-1



20

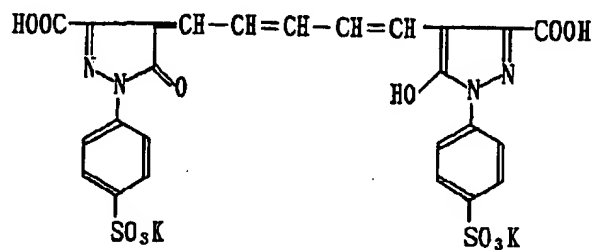
Su-2



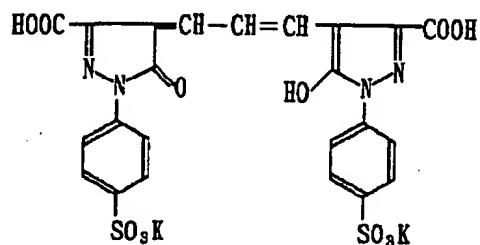
83

84

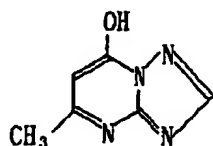
A I - 1



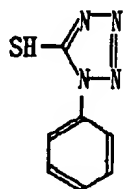
A I - 2



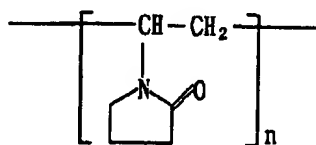
S T - 1



A F - 1



A F - 2

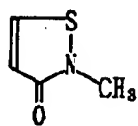


【0148】

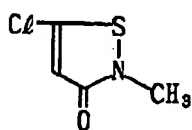
\* \* 【化49】

D - 1 (下記3成分の混合物)

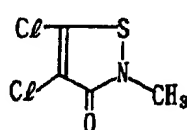
[A]



[B]



[C]



成分 A : B : C = 46 : 50 : 4 (モル比)

【0149】尚、前記硬膜剤については、ゼラチン1g 50 当たり30mgを添加した。

85

【0150】次に硬膜剤を変えずに界面活性剤の種類を順次変え、試料101~105を作成した。ただし、試料105は界面活性剤無添加である。

【0151】又、添加する界面活性剤種及び添加量を変えずに、硬膜剤の種類をそれぞれ下記H-1、H-2、H-3に変え、試料106~111を作成した。

【0152】次に界面活性剤種及び添加量を変えずに、\*

86

\*硬膜剤の例示化合物を表1のように変更し、試料112~121を作成した。また試料100と硬膜剤の添加量違いとして試料122~123を作成した。

【0153】試料100~123に用いた硬膜剤種及び添加量及び界面活性剤種を表1に示す。

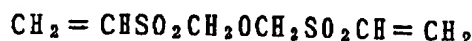
【0154】

【表1】

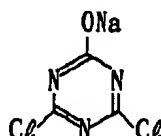
試料 No.	硬 膜 剤		界面活性剤種	備 考
	種類	ゼラチン1gあたりの 添加量		
100	H-I-7	30mg	FA-15+FK-13	本発明
101	"	"	FA-8+FK-15	"
102	"	"	FA-19+FK-8	"
103	"	"	FK-13	比較例
104	"	"	FA-15	"
105	"	"	無添加	"
106	H-1	25mg	FA-15+FK-13	"
107	"	50mg	"	"
108	H-2	20mg	"	"
109	"	40mg	"	"
110	H-3	50mg	"	"
111	"	100mg	"	"
112	H-I-10	30mg	"	本発明
113	H-I-11	35mg	"	"
114	H-II-5	"	"	"
115	H-III-3	25mg	"	"
116	H-V-3	30mg	"	"
117	H-V-8	40mg	"	"
118	H-VI-4	20mg	"	"
119	H-VII-2	30mg	"	"
120	H-VIII-4	35mg	"	"
121	H-O-1	25mg	"	"
122	H-I-7	15mg	"	"
123	"	45mg	"	"

【0155】

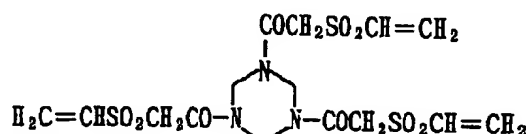
【化50】

87  
H - 1

H - 2



H - 3



【0156】得られた各試料について、膨潤率、膜強度（耐摩耗性）、帯電防止性及び耐接着性を評価した。

【0157】〈膨潤率〉試料を40℃、55% RHの条件下に3日間保存した後、23℃、60% RHの空調下に1日保存する。その後、下記組成液（38℃）に3分間浸漬し、\*

\*未浸漬試料の乳剤膜厚に対する浸漬試料の乳剤膜厚比で膨潤率を表した。尚、この値は、大きい程膜は膨潤しやすく膜が弱いことを示している。

【0158】

## 組成液

水	800cc
炭酸カリウム	30 g
炭酸水素ナトリウム	2.5g
亜硫酸カリウム	3.0g
臭化ナトリウム	1.3g
沃化カリウム	1.2mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
塩化ナトリウム	0.6g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g
水酸化カリウム	1.2g

水を加えて1リットルとし、水酸化カリウムまたは20%硫酸を用いてpH10.06に調整する。

【0159】〈膜強度（耐摩耗性）〉40℃、55% RHに3日間貯蔵した試料を巾3.5cm、長さ14cmの大きさに裁断し、前記組成液に38℃で3分間浸漬する。膨潤した試料上で直径0.5mmサファイヤ針を試料表面に圧着し、毎秒5mmの速度で膜面上を平行移動させる。

【0160】尚、サファイヤ針には連続的に増大する重量をかけることができる。そこで、耐摩耗性は、試料の膜面に損傷の生じる荷重（gで表す）を目安とした。

【0161】〈帯電防止性〉試料100~123の各試料を25℃、20% RHの条件下で1日放置し、同一空調条件暗室において試料をネオプレンゴムローラーで摩擦した後、下記の処理を行ってスタチックマークの発生度を調べ帯電防止性を評価した。

【0162】A：スタチックマークの発生が全く認められない

B：スタチックマークの発生が少し認められない

C：スタチックマークの発生がかなり認められない

D：スタチックマークの発生がほぼ全面に認められない

処理工程	処理時間	処理温度 (℃)	補充量 (cc.)
発色現象	3分15秒	38±0.3	780
漂白	45秒	38±2.0	150
定着	1分30秒	38±2.0	830
安定化	60秒	38±5.0	830
乾燥	1分	55±5.0	—

補充量は感光材料1㎡当たりの値である。各処理液の組成は以下の通り。 \* 【0163】

発色現像液及び発色現像補充液

	現像液	補充液
水	800cc.	800cc.
炭酸カリウム	30g	35g
炭酸水素ナトリウム	2.5g	3.0g
亜硫酸カリウム	3.0g	5.0g
臭化ナトリウム	1.3g	0.4g
沃化カリウム	1.2mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g	3.1g
塩化ナトリウム	0.6g	—
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシルエチル)		
アニリン硫酸塩	4.5g	6.3g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g	3.0g
水酸化カリウム	1.2g	2.0g

水を加えて1リットルとし、水酸化カリウム又は20%硫酸を用いて現像液はpH10.06に、補充液はpH10.18に、それぞれ調整する。 ※ 【0164】

漂白液及び漂白補充液

	漂白液	補充液
水	700cc.	700cc.
1,3-ジアミノプロパン四酢酸第2鉄アンモニウム	125g	175g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	2g	2g
硝酸ナトリウム	40g	50g
臭化アンモニウム	150g	200g
氷酢酸	40g	56g

水を加えて1リットルとし、アンモニア水又は氷酢酸を用いて漂白液はpH4.4に、補充液はpH4.0に、それぞれ調整する。 ★ 【0165】

定着液及び定着補充液

	定着液	補充液
水	800cc.	800cc.
チオ硫酸アンモニウム	150g	180g
チオシアン酸アンモニウム	120g	150g
亜硫酸ナトリウム	15g	20g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	2g	2g

酢酸又はアンモニア水を用いて定着液はpH6.2に、補充液はpH6.5に、それぞれ調整した後、水を加えて1リットルにする。 ☆ 【0166】

安定液及び安定補充液

	安定液	安定補充液
水		900cc.
p-オクチルフェノールのエチレンオキシド10モル付加物		2.0g
ジメチロール尿素		0.5g
ヘキサメチレンテトラミン		0.2g
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン		0.1g
シロキサン (UCC製L-77)		0.1g
アンモニア水		0.5cc.

【0167】〈耐接着性〉試料100~123の各試料を35mm巾、長さ70mmの大きさに4枚切り取り、それぞれ互いに接触しないように23℃、80%RHの雰囲気下で1日保存する。その後、乳剤層を上にした状態で4枚重ね、それを同じ大きさの厚紙ではさみ800gの荷重をかけ、40℃、80%RHの雰囲気下で3日間保存する。

【0169】ランク	接着部分の面積
A	0~10%
B	10~30%
C	30~50%
D	50~80%
50 E	80~100%



以上の結果を表2に示す。

\*【表2】

【0170】

\*

試料No.	膨潤率(%)	耐摩耗性(g)	帯電防止性	耐接着性	備考
100	205	135	A	A	本発明
101	201	135	A	A	"
102	205	130	A	A	"
103	203	135	C	C	比較例
104	200	130	C	C	"
105	205	130	D	D	"
106	215	115	C	C	"
107	208	130	C	B	"
108	230	95	C	D	"
109	212	125	C	C	"
110	240	80	C	D	"
111	206	120	C	C	"
112	200	130	A	A	本発明
113	198	130	A	A	"
114	195	135	A	A	"
115	201	130	A	A	"
116	204	135	A	A	"
117	206	135	A	A	"
118	202	130	A	A	"
119	197	130	A	A	"
120	204	130	A	A	"
121	198	135	A	A	"
122	211	130	A	A	"
123	199	140	A	A	"

【0171】表2から、含フッ素アニオン界面活性剤と含フッ素界面活性剤を併用し、かつカルボキシル基活性型硬膜剤を用いた本発明試料100~102及び試料112~123は、含フッ素界面活性剤を単用した比較試料103、104及び界面活性剤無添加の試料105、さらに、界面活性剤を併用し、ビニルスルホン型もしくはトリアジン型硬膜剤を用いた比較試料106~111に比べ、耐摩耗性、帯電防止性、耐接着性ともに向上していることがわかった。

#### 【0172】実施例2

実施例1の試料100において、例示化合物FA-15と例示化合物FK-13の比率を3:7、4:6、6:4、7:3に変える以外は、同様にして試料200~203を作成した。

【0173】得られた試料を実施例1と同様な評価を行ったところ、いずれの特性も優れた本発明の効果が得られた。

#### 【0174】実施例3

実施例1の試料100において、例示化合物FA-15と例示化合物FK-13の比率はそのままにトータル添加量を2mg、5mg、8mg、15mg、20mgに変える以外は同様にして試料300~304を作成した。

【0175】得られた試料を実施例1と同様な評価を行ったところ、いずれの特性も優れた本発明の効果が得られた。

#### 【0176】

【発明の効果】速効反応型硬膜剤であるカルボキシル基活性型硬膜剤を使用し、かつ含フッ素アニオン界面活性剤と含フッ素カチオン界面活性剤との併用素材を使用することにより、帯電防止能を損なわず、また硬膜特性及び耐接着性を低下させることのないハロゲン化銀写真感光材料を提供することができた。

